

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3395456号
(P3395456)

(45) 発行日 平成15年 4 月14日 (2003. 4. 14)

(24) 登録日 平成15年 2 月 7 日 (2003. 2. 7)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号

C 0 8 L 83/07

C 0 8 K 3/22

3/36

C 0 8 L 83/05

H 0 1 B 3/46

F I

C 0 8 L 83/07

C 0 8 K 3/22

3/36

C 0 8 L 83/05

H 0 1 B 3/46

D

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-149467

(22) 出願日 平成 7 年 5 月24日 (1995. 5. 24)

(65) 公開番号 特開平8-41347

(43) 公開日 平成 8 年 2 月13日 (1996. 2. 13)

審査請求日 平成13年 2 月23日 (2001. 2. 23)

(31) 優先権主張番号 特願平6-138184

(32) 優先日 平成 6 年 5 月27日 (1994. 5. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 吉田 武男

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電
子材料技術研究所内

(72) 発明者 畔地 秀一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電
子材料技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司

審査官 小野寺 務

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高電圧電気絶縁体用シリコンゴム組成物

1

2

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分子中に脂肪族不飽和炭化水素基を 2 個以上有するオ

ルガノポリシロキサン

100 重量部、

(B) シリカ微粉末

1~100 重量部、

(C) アルミニウム水酸化物

50~300 重量部、

(D) 両末端が (CH₃)₂SiO_{1/2} 単位で封鎖され、ケイ素原子に結合する有

機基が脂肪族不飽和炭化水素基を除く 1 価の炭化水素基である、25℃における

粘度が 30~100,000 c p s の液状オルガノポリシロキサン

1~20 重量部、

(E) 1 分子中にケイ素原子と結合する水素原子を 3 個
以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前
記 (A) 成分の不飽和炭化水素基 1 モルに対し、上記ケ
イ素原子と結合する水素原子を 0.5~20 モル供給す
る量、

(F) 触媒量の白金系触媒

10 を含有することを特徴とする高電圧電気絶縁体用シリコ
ーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加熱硬化により優れた
高電圧電気絶縁体となるシリコンゴムを与える高電圧

電気絶縁体用シリコンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】送電線等に用いる碍子に使用される高電圧電気絶縁体は、一般に磁器製又はガラス製である。しかし、海岸沿いの地域や工業地帯のように汚染を受けやすい環境下では、高電圧電気絶縁体の表面を微粒子や塩類、霧等が通ることにより、漏れ電流が発生したり、フラッシュオーバーにつながるドライバンド放電等が起こるという問題があった。

【0003】そこで、これらの磁器製又はガラス製の絶縁体の欠点を改良するために種々の解決法が提案されている。例えば、米国特許第 3 5 1 1 6 9 8 号公報には、硬化性樹脂からなる部材と白金触媒含有オルガノポリシロキサンエラストマーとからなる耐候性の高電圧電気絶縁体が提案されている。また、特開昭 5 9 - 1 9 8 6 0 4 号公報には、一液性の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物をガラス製品又は磁器製の電気絶縁体の外側表面に塗布することにより、湿気、大気汚染、紫外線等の野外におけるストレスの存在下においても前記電気絶縁体の有する高性能の電気性能を維持させる技術が提案されている。

【0004】更に、特公昭 5 3 - 3 5 9 8 2 号公報及び特開平 4 - 2 0 9 6 5 5 号公報には、加熱硬化によりシリコンゴムとなるオルガノポリシロキサンとアルミニウム水和物との混合物を 1 0 0 °C よりも高い温度下で 3 0 分以上加熱することによって、電気絶縁性を改良したシリコンゴム組成物が得られることが提案されている。

【0005】しかしながら、前記の従来技術では、いずれも使用されているシリコンゴム材料の高電圧電気絶縁性能が未だ十分満足できるものでなかったり、シリコンゴム材料の硬化に長時間を要するという不満があった。また、従来の技術では、シリコンゴム材料を硬化*

(A) 1 分子中に脂肪族不飽和炭化水素基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサン

(B) シリカ微粉末

(C) アルミニウム水酸化物

(D) 両末端が (CH₃)₂SiO_{1/2} 単位で封鎖され、ケイ素原子に結合する有機基が脂肪族不飽和炭化水素基を除く 1 価の炭化水素基である、2 5 °C における粘度が 3 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 c p s の液状オルガノポリシロキサン

1 ~ 2 0 重量部、

(E) 1 分子中にケイ素原子と結合する水素原子を 3 個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記 (A) 成分の不飽和炭化水素基 1 モルに対し、上記ケイ素原子と結合する水素原子を 0. 5 ~ 2 0 モル供給する量、

(F) 触媒量の白金系触媒を含有することを特徴とする高電圧電気絶縁体用シリコ※



【0010】式中 R¹ は脂肪族不飽和炭化水素基で、か

* させるにあたり、白金触媒を使用するとシリコンゴムの電気絶縁性が劣化するとされ、この劣化を防止するために白金触媒を用いる付加硬化方式に代えて有機過酸化物を使用することが多く行われているが、有機過酸化物架橋は、反応温度が高く、付加硬化方式に比べて硬化温度を制御することが難しく、また、反応後硬化物中に分解残渣が残り、硬化物の特性に悪影響を及ぼすという不利があった。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、白金触媒を含有していても加熱硬化後に苛酷な大気汚染あるいは気候に晒される条件下での耐候性、耐トラッキング性、耐アーク性及び耐エロージェン性等の高電圧電気絶縁特性に優れたシリコンゴムを与える高電圧電気絶縁体用シリコンゴム組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、1 分子中に脂肪族不飽和炭化水素基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサンを主成分とすると共に、シリカ微粉末を含有し、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系触媒により硬化させる付加硬化型のシリコンゴム組成物に対し、アルミニウム水酸化物と両末端が (CH₃)₂SiO_{1/2} 単位で封鎖され、ケイ素原子に結合する有機基が脂肪族不飽和炭化水素基を除く 1 価の炭化水素基である、2 5 °C における粘度が 3 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 c p s (センチポイズ) の液状オルガノポリシロキサンとを所定量配合することにより、耐候性、耐トラッキング性、耐アーク性、耐エロージェン性に優れ、高電圧電気絶縁性能が優れたシリコンゴムを与え、このシリコンゴムは碍子等の高電圧電気絶縁体として有用であることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】即ち、本発明は、

※ ンゴム組成物を提供する。

【0009】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の高電圧電気絶縁体用シリコンゴム組成物を構成する (A) 成分のオルガノポリシロキサンは、1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基を有するもので、下記一般式 (1) で示されるものを使用することができる。

… (1)

かるものとしては炭素数 2 ~ 8、好適には炭素数 2 ~ 4

のもの、具体的にはビニル基、アリル基、プロペニル基等が挙げられる。R'は脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1~12、特に炭素数1~10の置換又は非置換の1価炭化水素基で、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等で例示されるアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等で例示されるアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等で例示されるアラルキル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基等で例示される置換アルキル基等が挙げられる。

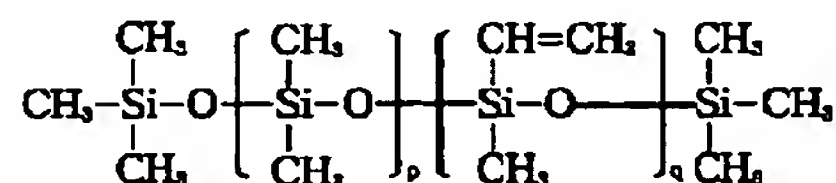
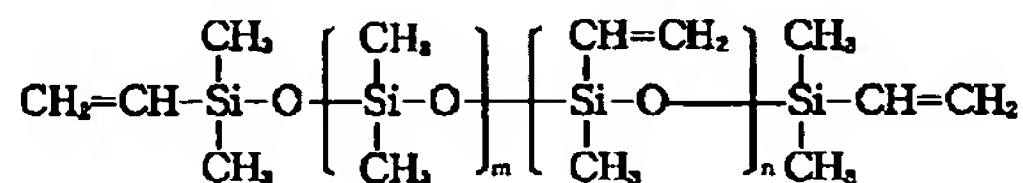
【0011】また、aは $0 < a \leq 1$ 、好ましくは $0.005 \leq a \leq 0.5$ 、更に好ましくは $0.001 \leq a \leq 0.2$ 、bは $0.8 < b < 3$ 、好ましくは $1 \leq b < 2.5$ 、更に好ましくは $1.5 \leq b < 2.2$ 、a+bは $0.8 < a+b < 3$ 、好ましくは $1.5 \leq a+b \leq 2.5$ 、更に好ましくは $1.8 \leq a+b \leq 2.2$ を満足する正数である。

【0012】ここで、(A)成分の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網目状のいずれであっても良い。(A)成分の分子量に特に限定はなく、粘度の低い液状のものから、粘度の高い生ゴム状のものまで使用することができるが、硬化してゴム状弾性体になるためには25℃での粘度が100cps以上、通常100~1,000,000cps、特に1,000~100,000cpsであることが望ましい。

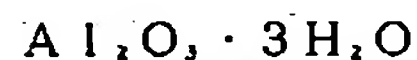
【0013】このようなオルガノポリシロキサンとしては、具体的に鎖状の例として下記のもの为例示することができる。

【0014】

【化1】



*



で表わされるもので、アルミニウム水酸化物としては平均粒子径が10μm以下、好ましくは0.1~10μm、更に好ましくは0.5~9μmのものである。

【0018】このアルミニウム水酸化物は、そのまま用いても良いし、また、シラン系やチタネート系カップリング剤やジメチルポリシロキサンオイルあるいはステアリン酸等で表面処理したものをを用いても良い。(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して本成分が50重量部未満では硬化後の組成物が必要な耐アーク性や耐トラッキング性を得られないものとなり、300重量部を超えると組成物への充填が困難となり、加工性

*【0015】但し、上記式中m, pは正の整数、nは0以上、qは2以上の整数であり、m+n, p+qはそれぞれこれらのビニル基含有オルガノポリシロキサンを上記粘度範囲とする数である。上述したオルガノポリシロキサンは単独又は2種以上の混合物であってもよく、更に一部が分岐した構造であってもよい。

【0016】(B)成分のシリカ微粉末としては、従来のシリコーンゴム組成物に使用されているもので良く、特にその種類は限定されない。このようなシリカ微粉末としては、例えばBET法による比表面積が50m²/g以上、特に50~400m²/gの沈殿シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカや平均粒子径が50μm以下、特に0.1~20μmの粉碎石英、珪藻土などが好適に使用される。これらの微粉末はそのまま用いても良いが、ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザン、トリメチルクロロシラン等のオルガノクロロシラン、ポリメチルシロキサン等のオルガノポリシロキサンなどの有機ケイ素化合物で表面処理をした疎水性シリカを用いても好適である。この(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して本成分が1重量部未満では機械的強度が弱くなり、100重量部を超えると(C)成分のアルミニウム水酸化物を高充填することが困難となる。従って、(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して1~100重量部となるような量であり、好ましくは2~50重量部となる量である。

【0017】次に、(C)成分のアルミニウム水酸化物は、シリコーンゴムの耐アーク性、耐トラッキング性を改善するために使用されるもので、本組成物において必須のものである。アルミニウム水酸化物は、下記式

(2)

... (2)

が悪くなる。従って、(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して50~300重量部となる量であり、好ましくは150~250重量部となる量である。

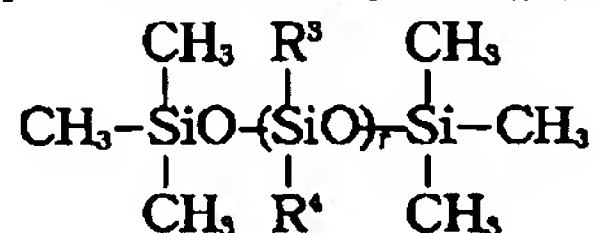
【0019】また、(D)成分の液状オルガノポリシロキサンは、組成物の耐候性、耐トラッキング性を向上させるために使用されるもので、本発明に必須の成分である。この液状オルガノポリシロキサンは、前述のように、ケイ素原子に結合する有機基が脂肪族不飽和炭化水素基を除く1価の炭化水素基であり、両末端が(C

(4)

特許 3 3 9 5 4 5 6

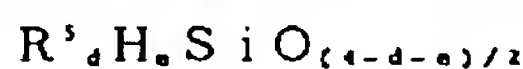
7

鎖状のジオルガノポリシロキサン構造のものとされるが、一部に分岐状の構造を含んだものであってもよく、25℃の粘度が30～100,000 c p s、好ましくは100～100,000 c p s、特に好ましくは1,000～50,000 c p sのものである。この液状オキ



【0021】式中、R³、R⁴はそれぞれ脂肪族不飽和炭化水素基を除く1価の炭化水素基を示し、R³、R⁴は互いに同一であっても異なってもよい。脂肪族不飽和炭化水素基を除く1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～8のアルキル基、フェニル基、トリル基等の炭素数6～12のアリール基などが例示されるが、特に本発明ではメチル基に代表されるアルキル基が好ましい。なお、rはこのオルガノポリシロキサンを上記粘度とする数である。

【0022】この(D)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して本成分が1重量部未満では硬化後の組成物が必要な耐候性や耐トラッキング性を得られないものとなり、20重量部を超えると硬化したゴム弾性体*



(但し、式中dは0.5<d<2.5、好ましくは0.8<d≤2、eは0<e≤1、好ましくは0.001<e≤0.5、d+eは0.8<d+e≤3、好ましくは1.5≤d+e≤2.5を満足する正数である。)で示されるもので、1分子中に少なくとも3個のケイ素原子と結合する水素原子を有することが必要である。ケイ素原子結合水素原子以外の有機基R³としては、メチル基、エチル基、プロピル基等で例示されるアルキル基、シクロヘキシル基のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等で例示されるアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基等で例示される置換アルキル基等の前記のR³と同様の脂肪族不飽和基を除く炭素数1～12、特に炭素数1～10の非置換又は置換1価炭化水素基が挙げられる。ここで、(E)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサン分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網目状のいずれであっても良い。(E)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、25℃での粘度が1～10,000 c p s、好ましくは3～5,000 c p sの範囲であり、具体的には下記に示すものが例示される。

【0024】

【化3】

8

*ルガノポリシロキサンとしては、下記一般式(3)で示されるものが好ましく用いられる。

【0020】

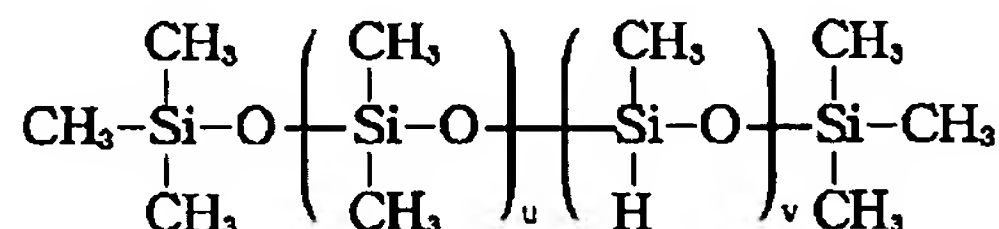
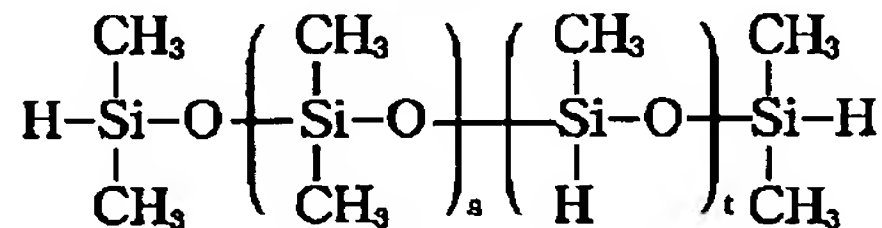
【化2】

… (3)

10※の表面上がオルガノシロキサンで濡れてしまい、組成物の作業性が悪くなる。従って、(D)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して1～20重量部となるような量であり、好ましくは3～10重量部となるような量である。

【0023】(E)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、本発明のシリコンゴム組成物の架橋剤であり、(F)成分の白金系触媒の存在下で(E)成分のケイ素原子結合水素原子(即ちSi-H基)が(A)成分のケイ素原子結合脂肪族不飽和炭化水素基に付加反応し、その結果、架橋し硬化に至るものである。この(E)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、下記一般式(4)

… (4)



【0025】但し、上記式中s、t、uは正の整数、vは3以上の整数であり、s+t、u+vはそれぞれこれらのオルガノハイドロジェンポリシロキサンを上記粘度範囲とする数である。

【0026】また、(E)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの本組成物中の配合量は、(A)成分のケイ素原子結合不飽和炭化水素基のモル数と本成分のケイ素原子結合水素原子(即ちSi-H基)のモル数との比が1:0.5～1:20となるような量であり、好ましくは1:1～1:3となるような量である。これは、(A)成分のケイ素原子結合不飽和炭化水素基のモル数1に対して本成分のケイ素原子結合水素原子のモル数が0.5未満ではシリコンゴム組成物が十分に硬化することができず、20を超えるとシリコンゴム組成物が発泡することがあるからである。

【0027】(F)成分の白金系触媒は、シリコンゴム組成物を硬化させるための触媒である。この(F)成

50

分の白金系触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィン類との錯化合物、白金黒、白金を担持させたもの等、従来ハイドロシリレーション反応の触媒として公知に使用されているものが挙げられる。(F)成分の添加量は触媒量であり、通常、全組成物の合計量100万重量部に対して白金金属として0.1~1,000重量部であり、好ましくは1~500重量部である。これは、0.1重量部未満では硬化が十分に進行せず、1,000重量部を超えると不経済だからである。

【0028】本発明のシリコーンゴム組成物は、必要によりその目的に応じて各種の添加剤、例えば酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化バナジウム、酸化クロム等の金属酸化物を添加しても良いし、目的とする特性を損なわない限り、顔料、耐熱剤、難燃剤、可塑剤等を添加しても良い。

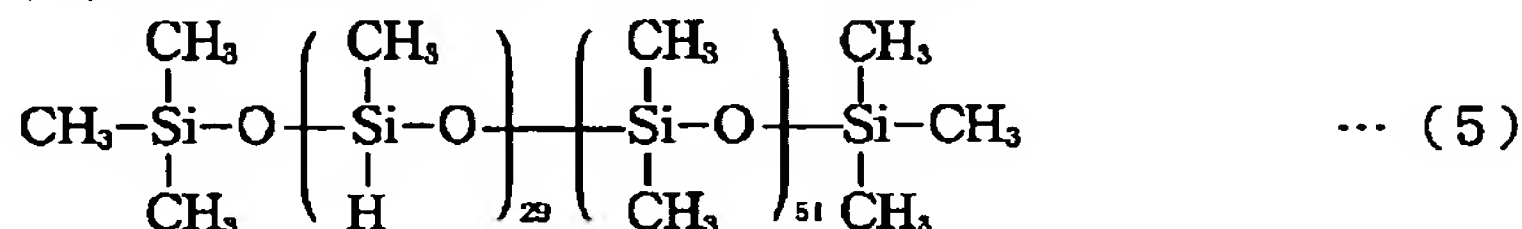
【0029】本発明のシリコーンゴム組成物は、前記した(A)~(F)成分、任意成分を常温で均一に混合するだけで得ることも可能であるが、必要に応じて、

(A)~(D)成分、任意成分をプラネタリーミキサやニーダ等で100~200℃の範囲で2~4時間熱処理し、その後(E)及び(F)成分を混合して硬化成形しても良い。成形方法は、混合物の粘度により自由に選択することができ、注入成形、圧縮成形、射出成形またはトランスファー成形等いずれでも良い。

【0030】その硬化は、通常80~200℃で3分~3時間加熱することにより行うことができる。

【0031】

【発明の効果】本発明の高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物によれば、従来は白金系触媒の含有により劣



【0035】【実施例4】実施例1~3と同様の成分を使用し、(A)~(D)成分を150℃で2時間攪拌、混合した以外は実施例1~3と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。

【0036】【比較例1, 2】表1に示す成分を使用し、実施例4と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。

【0037】【比較例3】実施例1~3と同様の(A)~(C)成分を使用し、(A)~(C)成分を150℃で2時間攪拌、混合し、室温まで冷却した後、加硫用の有機過酸化物としてジクミルパーオキサイド0.6gを添加、混合した以外は実施例1~3と同様に加熱、硬化してシリコーンゴムシートを得た。

*化するとされていたシリコーンゴム組成物の電気絶縁性を改良することができ、白金系触媒を含有しても、苛酷な汚染や気候にさらされた条件下での耐候性、撥水性、耐トラッキング性等の高電圧電気特性に優れたシリコーンゴムを与えることができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例と比較例とを示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

10 【0033】【実施例1~3】

(A)両末端がそれぞれジメチルビニルシロキシ基で封鎖された25℃の粘度が5,000cpsのジメチルポリシロキサン、(B)シリカ微粉末(ニブシルLP、日本シリカ工業社製、BET比表面積180m²/g)、

(C)平均粒子径8μm、BET比表面積2m²/gの水酸化アルミニウム、(D)両末端がそれぞれトリメチルシロキシ基で封鎖された25℃の粘度が30,000cpsのジメチルポリシロキサン、(E)下記式(5)で示されるメチルハイドロジェンシロキサン、(F)塩

20 化白金酸の1%2-エチルヘキサノール溶液、更に

(G)エチニルシクロヘキサノールを表1に示した量で使用し、まず(A)~(D)成分を室温(25℃)でプラネタリーミキサにて攪拌混合し、その後に残りの(E)成分、(F)成分、(G)成分を加え、室温にて均一混合し、シリコーンゴム組成物を得た。この組成物を120℃で10分間加熱硬化後、200℃で4時間二次硬化させて、それぞれ128mm×44mm×6mm(厚み)のシリコーンゴムシートを得た。

【0034】

【化4】

【0038】次に、上記実施例、比較例で得られたシリコーンゴムシートについて下記方法でトラッキング試験を測定した。その結果を表1に示す。

トラッキング試験方法

40 ASTM D-2303-64Tの規格に準じて行った。即ち、荷電圧4kVで電極間距離50mmの間に汚染液(0.1%NH₄Clと0.02%非イオン界面活性剤の水溶液)を0.6ml/minの速さで上部電極から滴下して、トラックが発生し導通するまでの時間と、それによって起こる浸食重量減量とを測定した。

【0039】

【表1】

			実 施 例				比 較 例		
組 成	成分	成 分 (重量部)	1	2	3	4	1	2	3
	(A)	ジメチルポリ シロキサン	100	100	100	100	100	100	100
	(B)	湿 式 シ リ カ	5	5	5	5	5	35	5
	(C)	アルミナ水和物	200	100	200	200	100	10	200
	(D)	ジメチルポリ シロキサン	10	10	5	10		10	
	(E)	ジメチルハイドロ ジェンシロキサン	6	6	6	6	6	6	
	(F)	白 金 系 触 媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	(G)	反 応 制 御 剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	有 機 過 酸 化 物								0.6
試 験 結 果	トラッキング時間 (hrs)		8.0	4.0	7.5	8.5	2.5	1.0	7.0
	浸食重量減量 (g)		0.02	0.04	0.02	0.02	0.17	0.40	0.04

【0040】表1の結果より、本発明のシリコーンゴム *え、有機過酸化物硬化型のものと比べてもその高電圧電組成物は、トラッキング性に優れたシリコーンゴムを与*20 気絶縁性が劣るものでないことが認められる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平8-41348 (JP, A)
特開 平7-57574 (JP, A)
特開 平5-105814 (JP, A)
特開 昭63-193413 (JP, A)
特開 昭57-151650 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08L 83/00 - 83/16
C08K 3/00 - 13/08